

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 218 064
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 86111605.1

51

Int. Cl. 4: **C08G 75/23**

22

Anmeldetag: 22.08.86

30

Priorität: 03.09.85 DE 3531361

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.04.87 Patentblatt 87/16

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71

Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72

Erfinder: **Mayska, Paul Johannes, Dr.**
Bodelschwinghstrasse 18
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Tresper, Erhard, Dr.**
Dahlerdyk 154
D-4150 Krefeld(DE)

54

Verfahren zur Herstellung von Polyethersulfonen.

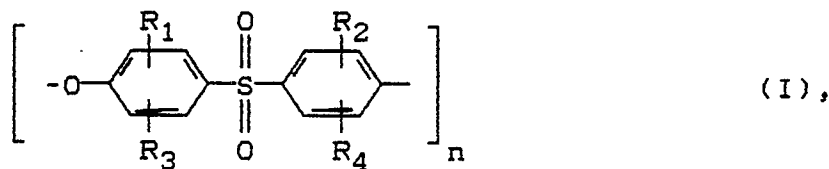
57

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die
Herstellung von Polyethersulfonen aus Polycarbona-
ten.

EP 0 218 064 A1

Verfahren zur Herstellung von Polyethersulfonen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Polyethersulfonen der Formel (I)

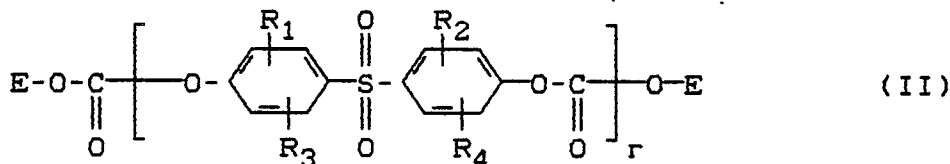


worin

n eine ganze Zahl von 5 bis 200 ist,

und worin R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich oder ver-

schieden und Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Halogen, beispielsweise Chlor oder Brom, sind, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Polycarbonate der Formel (II)



worin R₁ bis R₄ die für Formel (I) genannte Bedeutung haben, r eine ganze Zahl von 5 bis 200 ist und E-O ein Monophenolatrest ist, in Anwesenheit von basischen oder neutralen Katalysatoren in Mengen von 0,00001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf Gewicht an Polycarbonat (II), zwischen 10 Minuten und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 10 Minuten und 60 Minuten, bei Drücken von 0,01 bar bis 1 bar, vorzugsweise von 0,1 bar bis 1 bar, auf Temperaturen von 250°C bis 450°C, vorzugsweise von 300°C bis 400°C erhitzt.

Bevorzugte Werte für r sind 100 bis 150.

Bevorzugte aromatische Reste E sind Phenyl und/oder Kresyl.

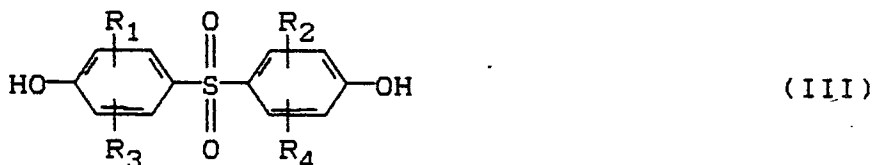
Bevorzugte Reste R₁ bis R₄ sind H oder Methyl.

Basische Katalysatoren sind beispielsweise die Alkalisalze von schwach sauren Verbindungen, wie das Dikalium- oder Dinatriumsalz des Bisphenol-A, Kalium- oder Natriumsalz des Cumylphenols oder Kaliumacetat.

Neutrale Umesterungskatalysatoren sind beispielsweise Butyltitanat oder Antimontrioxid.

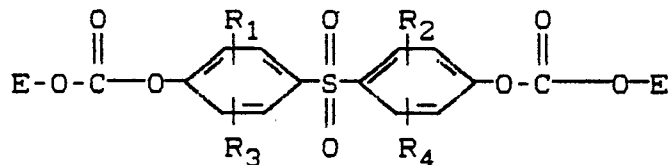
Die Katalysatoren können separat zugegeben werden oder via Herstellung der Polycarbonate (II) eingebracht werden.

Die Polycarbonate der Formel (II) sind bekannte Verbindungen (siehe beispielsweise US-Patent 3 271 367 (Ue 1695) und DE-AS 1 007 996 (Ue 1695)); sie können beispielsweise von den Sulfondiphenolen (III)



mit Diphenolcarbonat nach dem bekannten (siehe beispielsweise US-Patent 3 271 367, Beispiel 1) Polycarbonatmesterungsverfahren hergestellt werden. In diesem Fall kann nach erfolgter Phenolabspaltung in die Polyetherherstellung sofort übergeleitet werden (siehe Beispiel 2 der vorliegenden Anmeldung).

Die Herstellung der niedermolekularen Ausgangsprodukte der Formel (II) mit $r = 1$ bis 3 erfolgt durch bekannte Reaktion des Dihydroxydiphenylsulfons mit Chlorameisensäurephenylester



(IIa).

worin E beispielsweise Phenyl ist und R_1 bis R_4 die für Formel I genannte Bedeutung haben, entsprechend der Lehre des GB-PS 808 489 (Ue 1733) durchgeführt werden, also auf 170°C bis 200°C mit basischen Umesterungskatalysatoren, wie Na-benzoat, erhitzt werden und nach Entfernung des Diphenylcarbonats dann direkt die erfindungsgemäße Polyetherherstellung angekoppelt werden. (Siehe Beispiel 3 der vorliegenden Erfindung).

Die erfindungsgemäße Herstellung der Polyethersulfone kann beispielsweise in einem Knetzer oder einer Schneckenmaschine durchgeführt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann über die CO_2 -Abspaltung kontrolliert werden und die Temperaturführung darauf abgestimmt werden.

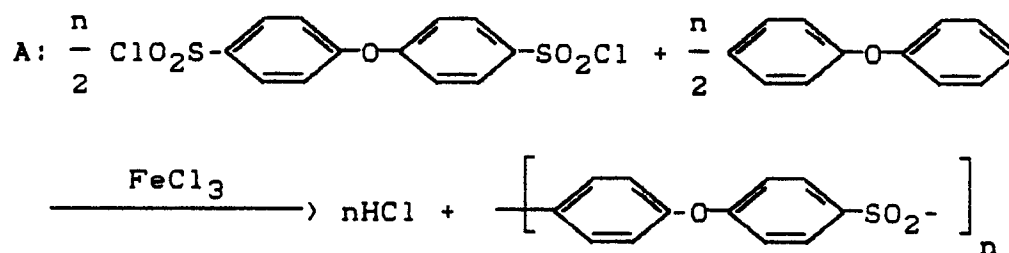
oder durch Phosgenieren einer Mischung der Dihydroxyverbindung und des Monophenols im entsprechenden Molverhältnis Dihydroxyverbindung:Monophenol wie 1:2 beziehungsweise 2:2, beziehungsweise 3:2.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann die Herstellung der Polycarbonate (II) nach dem Schmelzumesterungsverfahren beispielsweise aus Dicarbonaten (IIa)

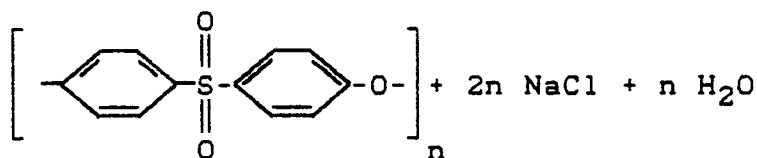
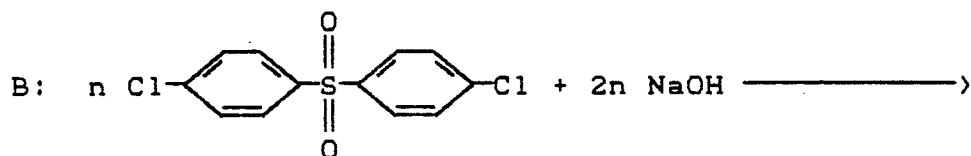
Die erfindungsgemäß hergestellten Polyethersulfone können direkt über die Schmelze zu Granulat extrudiert werden.

Polyethersulfone sind bekannt (siehe beispielsweise Kunststoffe 69 (1979), Seiten 3 bis 5, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Edition, Volume 18, Seiten 832 bis 848 und Kirk-Othmer, loc. cit. Seiten 605 bis 610).

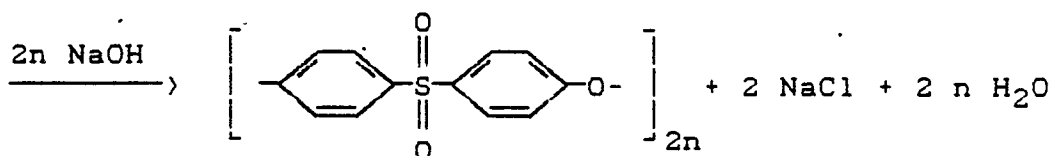
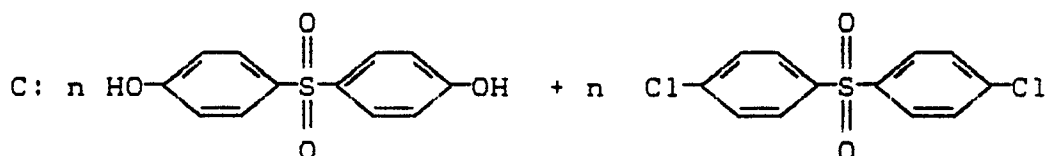
Die Herstellung der Polyethersulfone der Formel (I) erfolgte bislang entweder durch Friedel-Crafts-Kondensation von Arylsulfonylhalogeniden mit einer aromatischen Verbindung gemäß Gleichung A



Eine andere Herstellung erfolgt durch Polyetherbildung aus Dihalogeniden und gegebenenfalls Diphenolen gemäß den Gleichungen B und C:

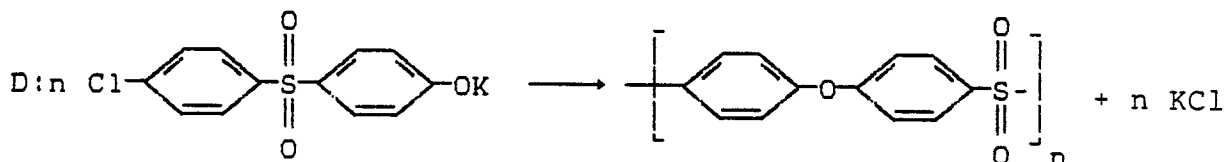


15



Eine dritte Herstellungsweise erfolgt in der Kondensation eines Alkalimetallsalzes eines Halogenphenols unter Austritt von Alkalimetallhalogenid gemäß Gleichung D:

30



Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird jedoch im Stand der Technik unseres Erachtens weder beschrieben noch nahegelegt.

Während oder nach der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens können noch für Polyethersulfone übliche Stabilisatoren, Fließmittel wie chlorierte Diphenyle, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, Glasfasern oder Glaskugeln in den üblichen Mengen zugesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyethersulfone haben mittlere Zahlenmittelmolekulargewichte $\bar{M}_n$ zwischen etwa 1000 und 50.000.

Die erhaltenen Polyethersulfone besitzen eine gute Wärmeformbeständigkeit und eine gute Lösungsmittelbeständigkeit. Sie lassen sich je nach Molekulargewicht zu verschiedenen Formkörpern wie Fasern, Folien, Platten, zu Schäumen oder zu Beschichtungen verarbeiten. Die Anwendung finden auf dem Elektrosektor.

Niedermolekulare Polyethersulfone ($\bar{M}_n$ bis max. 5000) lassen sich auch als Flammschutzmittel für Thermoplaste verwenden.

55

Beispiel 1

Polycarbonat aus 4,4-Dihydroxy-diphenylsulfon mit $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittelmolekulargewicht, ermittelt mittels Lichtzerstreuung) von 20.000, hergestellt durch Umesterung des Bisphenylcarbonats von 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon (s. Beispiel 3), wird in einem Knetter auf eine Temperatur von 250-280°C gebracht. Es spaltet sich Kohlendioxid ab. Das Produkt ist nach der Elementaranalyse und IR-Spektrum ein Polyethersulfon. Schmelzviskosität bei 380°C: 120 Pas., was einem $\bar{M}_n$ von etwa 25.000 entspricht.

Beispiel 2

100 g 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon werden mit 87,8 g Diphenylcarbonat und 0,13 g des Di-Kaliumsalzes des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons vermischt und unter Phenolabspaltung aufgeschmolzen. Bei einer Temperatur von 250-280°C spaltet sich Kohlendioxid ab. Nach 120 Minuten erhält man ein Polymer mit einem Schmelzpunkt von 225°C. Das Produkt ist nach der Elementaranalyse und IR-Spektrum ein Polyethersulfon. Schmelzviskosität bei 380°C: 80 Pas..

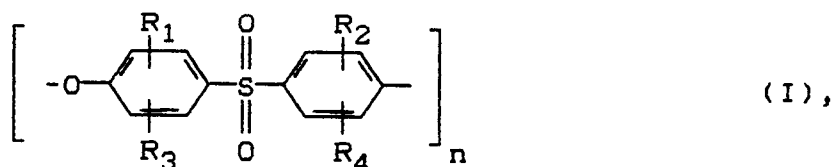
Beispiel 3

49 g Bis(oxyphenyl)sulfon-di-(phenyl)carbonat, das auf bekannte Weise aus 1 Mol 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und 2 Molen Chlorkohlensäurephenylester hergestellt wurde, werden mit 0,03 g des Dikaliumsalzes des Bisphenol A vermischt und aufgeschmolzen. Bei ca. 170°C setzt die Diphenylcarbonatabspaltung ein. Wenn die Diphenylcarbonatabspaltung nachläßt, wird die Temperatur langsam auf 300°C gesteigert. Das Vakuum verschlechtert sich von 0,2 mbar auf 4 mbar.

Man erhitzt so lange, bis die CO₂-Abspaltung abgeschlossen ist. Man erhält ein Polymer, was nach der Elementaranalyse ein Polysulfon ist. Im IR-Spektrum ist keine Carbonylbande mehr vorhanden. Ausbeute: 95 % der Theorie. Das Polymer läßt sich zu Formkörpern mit einer Dauertemperaturbeständigkeit von ca. 180°C verarbeiten. Schmelzviskosität bei 380°C: 100 Pas..

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyethersulfonen der Formel (I)

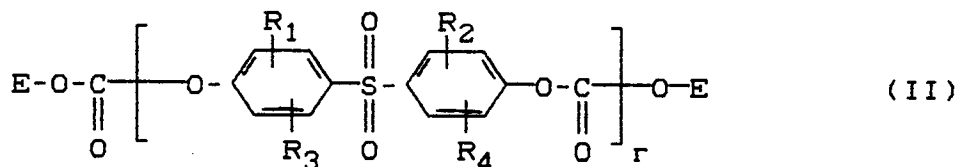


worin

n eine ganze Zahl von 5 bis 200 ist,

und worin R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich oder ver-

schieden sind und Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl oder Halogen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man Polycarbonate der Formel (II)



worin R₁ bis R₄ die für Formel (I) genannte Bedeutung haben, r eine ganze Zahl von 5 bis 200 ist und E-O ein Monophenolatrest ist, in Anwesenheit von basischen oder neutralen Katalysatoren in Mengen von 0,00001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf

Gewicht an Polycarbonat (II), zwischen 10 Minuten und 10 Stunden bei Drücken von 0,01 bar bis 1 bar auf Temperaturen von 250°C bis 450°C erhitzt.

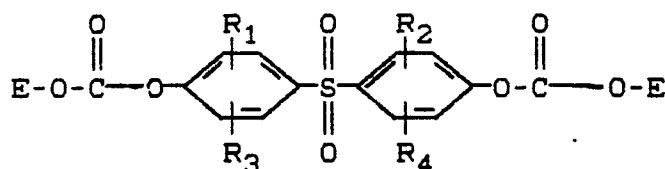
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Temperaturen von 300°C bis 400°C erhitzt.

3. Verfahren gemäß Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zwischen 10 Minuten und 60 Minuten erhitzt.

4. Verfahren gemäß Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drücken von 0,1 bar bis 1,0 bar erhitzt.

5. Verfahren gemäß Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polycarbonate (II) in situ nach dem Umesterungsverfahren herstellt und nach erfolgter Phenolabspaltung mit der Polyetherherstellung beginnt.

6. Verfahren gemäß Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Dicarbonate der Formel (IIa)



(IIa)

worin E Phenyl ist und R₁ bis R₄ die für Formel (I) genannte Bedeutung haben, auf 170°C bis 200°C mit basischen Umesterungskatalysatoren erhitzt und nach der Entfernung des Diphenylcarbonats mit der Polyetherherstellung beginnt.

10

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 1605

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE-A-1 570 617 (BAYER) * Anspruch; Beispiele 1-5 * -----	1-6	C 08 G 75/23
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 08 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-12-1986	Prüfer DECOCKER L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			